

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

ATTORNEY DOCKET NO. 017447/0172

#3
1c971 U.S. PTO
09/813880
03/22/01

Applicant: Nobuyuki YOKOSAWA et al.

Title: PHOSPHOR EXCITED BY VACUUM ULTRAVIOLET RAY AND LIGHT
EMITTING APPARATUS USING THEREOF

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: **MAR 22 2001**

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Japanese Patent Application No. 2000-082061 filed March 23, 2000.

Respectfully submitted,

Date **MAR 22 2001**



Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5414
Facsimile: (202) 672-5399

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Yokosawa et al.
017447/0172

1c971 U.S. PTO
09/813880
03/22/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月23日

願番号
Application Number:

特願2000-082061

願人
Applicant(s):

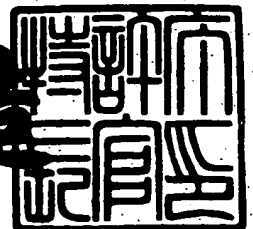
株式会社東芝

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 DTY00-016

【提出日】 平成12年 3月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/77

【発明の名称】 真空紫外線励起蛍光体およびそれを用いた発光装置

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 横沢 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 吉村 太志

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

【識別番号】 100077849

【弁理士】

【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014395

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 真空紫外線励起蛍光体およびそれを用いた発光装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $L_{1-x} Tb_x Al_3 (BO_3)_4$

(式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x は $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である)

で実質的に表される組成を有し、かつ真空紫外線励起により緑色に発光することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項2】 一般式： $L_{1-x-y} Tb_x Ce_y Al_3 (BO_3)_4$

(式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x および y は $0.1 < x \leq 0.7$ 、 $0.00001 \leq y \leq 0.01$ を満足する数である)

で実質的に表される組成を有し、かつ真空紫外線励起により緑色に発光することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の真空紫外線励起蛍光体において、

前記一般式の x の値が $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲であることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項4】 請求項1または請求項2記載の真空紫外線励起蛍光体において、

前記一般式のL元素の50原子%以上がGdであることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の真空紫外線励起蛍光体において、

前記蛍光体は、波長 200nm以下の真空紫外線を照射した際に、CIE色度値(x , y)における x 値が0.28~0.34の範囲で、かつ y 値が0.57~0.60の範囲の緑色に発光することを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項6】 請求項5記載の真空紫外線励起蛍光体において、

希ガス放電ランプ用の緑色発光蛍光体として用いられることを特徴とする真空紫外線励起蛍光体。

【請求項 7】 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を含む発光層を具備することを特徴とする発光装置。

【請求項 8】 請求項 7 記載の発光装置において、

前記緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体の混合物を含有する前記発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備する希ガス放電ランプであることを特徴とする発光装置。

【請求項 9】 請求項 7 記載の発光装置において、

前記緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体を含む前記発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備し、プラズマディスプレイパネルの表示部を構成することを特徴とする発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、およびそれを用いた発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、希ガス放電により放射される短波長（例えば波長 200nm 以下）の真空紫外線を、蛍光体の励起源とする発光装置が開発されている。このような発光装置では、真空紫外線を励起源として発光する蛍光体、すなわち真空紫外線励起蛍光体が用いられる。真空紫外線励起の発光装置を利用した表示装置としては、プラズマディスプレイパネル（PDP）がよく知られている。

【0003】

PDP はマルチメディア時代の到来に伴って、デジタルネットワークのコア機器となるディスプレイに求められている、大画面でかつ薄型でデジタル表示が可能であるというような特性を備えている。すなわち、PDP は様々な情報を緻密で高精細に映し出すことができ、かつ大画面化および薄型化が可能なデジタルディスプレイデバイスとして注目されている。

【0004】

真空紫外線で蛍光体を励起して発光を得る装置としては、PDPのような表示装置のみならず、キセノン (Xe) などの希ガスによる放電発光を利用した希ガス放電ランプも知られている。Xe 放電ランプなどの希ガス放電ランプは、従来の水銀 (Hg) 放電ランプに代えて、車載用液晶ディスプレイのバックライトをはじめとする安全性などが求められる用途に使用されるようになってきている。希ガス放電ランプは有害な水銀を使用しないことから、環境安全性に優れる放電ランプとしても注目されている。

【0005】

上述したような真空紫外線励起タイプの発光装置に共通することは、蛍光体の励起源として、従来の電子線や水銀からの紫外線 (波長:254nm) に代えて、希ガス放電により放射される波長 147nm、172nm などの真空紫外線を用いていることにある。このような真空紫外領域で蛍光体を発光させる研究は少ないことから、真空紫外線励起タイプの発光装置では、従来から既知の蛍光体の中から真空紫外線による発光特性に比較的優れたものを経験的に選択して使用している。

【0006】

例えば、PDP でフルカラー表示を実現するためには、赤色、緑色、青色の各色に発光する蛍光体が必要となる。そこで、従来のフルカラー PDP では、赤色発光蛍光体として $(Y, Gd)BO_3 : Eu$ 蛍光体、緑色発光蛍光体として $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体、青色発光蛍光体として $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 蛍光体などが使用されている。また、希ガス放電ランプでは上記した各色発光の蛍光体を混合したものが一般に使用されている。

【0007】

真空紫外線励起用の緑色発光蛍光体としては、 $(Ba, Sr)Al_{12}O_{19} : Mn$ や $(Ba, Sr)MgAl_{14}O_{23} : Mn$ などの Mn 付活アルカリ土類アルミン酸蛍光体なども知られている。また、特開平10-1666 号公報には、 $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17} : Mn$ と $(Ba, Sr)O \cdot 6Al_2O_3$ とを、所定の比率で固溶させた真空紫外線励起の緑色発光蛍光体が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述したPDPや希ガス放電ランプにおいて、高輝度な発光装置を実現するためには、赤、緑、青の各単色での発光効率、すなわち赤色、緑色、青色の各色発光の蛍光体を波長 147nm、172nmなどの真空紫外線で励起した際の発光効率を高めることが必要不可欠である。その中でも、白色輝度を向上させるためには、特に視感度の高い緑色発光蛍光体の真空紫外線励起による発光効率を高めることが重要である。

【0009】

しかしながら、従来の真空紫外線励起用として用いられてきた緑色発光蛍光体は、必ずしも十分な発光効率を示しておらず、この緑色発光蛍光体の真空紫外線励起による発光効率をさらに向上させることが強く求められている。上述した特開平10-1666号公報記載のMn付活アルミン酸塩蛍光体は、緑色発光蛍光体の高輝度化を図ったものであるが、真空紫外線励起タイプの発光装置のより一層の高輝度化を達成する上で、真空紫外線励起による発光効率をより一層高めた緑色発光蛍光体が求められている。

【0010】

なお、希ガス放電ランプにおいては、三色の蛍光体を混合して使用することから、緑色発光としての色度よりも真空紫外線励起による発光効率（輝度）が重要である。このようなことから、希ガス放電ランプに用いる緑色発光蛍光体については、特に真空紫外線励起による発光効率を高めることが望まれている。

【0011】

本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、波長 200nm以下といった真空紫外線で励起した際の緑色発光の発光効率をより一層向上させた真空紫外線励起蛍光体、並びにそのような緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を用いることによって、高輝度化を図った発光装置を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記した目的を達成するために、種々の蛍光体について検討を重ねた結果、Tb付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体が真空紫外線を効率よく吸収し、これに基づいて緑色発光の発光効率（発光輝度）に優れること、またT

b 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体に微量のCeを添加することにより、さらに発光効率（発光輝度）が向上することを見出した。

【0013】

本発明はこのような知見に基づいて成されたものであり、本発明の第1の真空紫外線励起蛍光体は請求項1に記載したように、



（式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x は $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である）

で実質的に表される組成を有し、かつ真空紫外線励起により緑色に発光することを特徴としている。

【0014】

本発明の第2の真空紫外線励起蛍光体は、請求項2に記載したように、



（式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 x および y は $0.1 < x \leq 0.7$ 、 $0.00001 \leq y \leq 0.01$ を満足する数である）

で実質的に表される組成を有し、かつ真空紫外線励起により緑色に発光することを特徴としている。

【0015】

上述した本発明の第1および第2の真空紫外線励起蛍光体は、請求項3に記載したように、上記した一般式の x の値を $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲とすることが好ましい。また、一般式中のL元素はYおよびGdのいずれかでもよいし、またこれらの混合物であってもよいが、特に請求項4に記載したように、L元素の50原子%以上がGdであることが好ましい。本発明の真空紫外線励起蛍光体は請求項6に記載したように、希ガス放電ランプ用の緑色発光蛍光体として好適である。

【0016】

本発明の発光装置は、請求項7に記載したように、上記した本発明の真空紫外線励起蛍光体を含む発光層を具備することを特徴としている。

【0017】

本発明の発光装置の具体的な形態としては、例えば請求項8に記載したように

、上記した本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体の混合物を含有する発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備する希ガス放電ランプ、あるいは請求項9に記載したように、上記した本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体、青色発光蛍光体および赤色発光蛍光体を含む発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備し、プラズマディスプレイパネルの表示部を構成する発光装置が挙げられる。

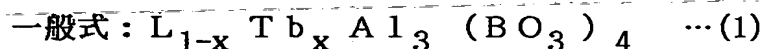
【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0019】

本発明の真空紫外線励起蛍光体は、真空紫外線を照射した際に緑色に発光する蛍光体であって、まず第1に、



(式中、LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である)

で実質的に表される組成を有するものである。

【0020】

なお、本発明で対象としている真空紫外線とは、例えば波長が200nm以下の短波長の紫外線であり、Xeガス、Xe-Neガスなどの希ガスを用いた放電（希ガス放電）により放射される紫外線である。実用的には、波長147nmの真空紫外線や波長172nmの真空紫外線などが用いられる。

【0021】

L元素、Al元素、B元素およびO元素は、真空紫外線励起蛍光体の母体となる希土類・アルミニウム硼酸塩（ $(Y, Gd) A l_3 (B O_3)_4$ ）を構成する元素である。これらのうち、L元素はYおよびGdのいずれでもよく、またこれらの混合物であってもよいが、真空紫外線励起蛍光体の発光効率をより向上させる上で、L元素の少なくとも一部としてGdを含むことが好ましい。

【0022】

L元素の少なくとも一部としてGdを用いた真空紫外線励起蛍光体は、

一般式： $(Y_a, Gd_{1-a})_{1-x} Tb_x Al_3 (BO_3)_4 \dots (2)$

(式中、 a および x は $0 \leq a < 1$ 、 $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である)

で実質的に表されるものである。上述した a の値は $0 \leq a \leq 0.5$ の範囲であること、すなわち L 元素の 50 原子% 以上が Gd であることがより好ましく、さらには L 元素の 70 原子% 以上が Gd ($0 \leq a \leq 0.3$) であることが望ましい。

【0023】

本発明の真空紫外線励起蛍光体は、上記希土類・アルミニウム硼酸塩 ($(Y, Gd) Al_3 (BO_3)_4$) に対して適量のテルビウム (Tb) を含有させる、具体的には L 元素の一部を Tb で置換することによって、真空紫外線を照射した際に高輝度の緑色発光を得ることを可能にしたものである。

【0024】

すなわち、真空紫外線励起蛍光体においては、蛍光体母体としての化合物 (ケイ酸塩やアルミン酸塩など) が真空紫外線を吸収し、この蛍光体母体に吸収された真空紫外線で発光中心 (Mn など) を発光させることにより、例えば緑色発光を得ている。このような発光機構において、従来の $Zn_2 SiO_4 : Mn$ 蛍光体や $(Ba, Sr) Al_{12}O_{19} : Mn$ 蛍光体などの真空紫外線励起緑色発光蛍光体は、蛍光体母体による真空紫外線の吸収効率が必ずしも高くないことから、照射された真空紫外線が効率よく利用されているとは言えない。

【0025】

これに対して、本発明の真空紫外線励起蛍光体、すなわち Tb 付活希土類・アルミニウム硼酸塩 ($(L_{1-x} Al_3 (BO_3)_4 : Tb_x)$ 蛍光体は、蛍光体母体としての希土類・アルミニウム硼酸塩が真空紫外線の吸収効率が優れることから、照射された真空紫外線を効率よく利用することができ、これに基づいて従来の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体に比べて、緑色発光 (Tb による発光) の発光効率を向上させることが可能となる。

【0026】

本発明の真空紫外線励起蛍光体において、発光中心となる Tb の含有量は x の値として 0.1 を超え 0.7 以下とする。 x の値が 0.1 以下であっても、また x の値が 0.7 を超えても、いずれの場合にも緑色発光の発光効率が低下する。言い換え

ると、 x の値を 0.1を超え 0.7以下とした場合に、効率よく緑色発光を得ることができる。特に、緑色発光の発光輝度を高める上で、 x の値は $0.2 \leq x \leq 0.6$ の範囲とすることがより好ましく、さらに好ましくは $0.2 \leq x \leq 0.5$ の範囲である。

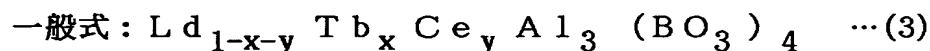
また、本発明の真空紫外線励起蛍光体は、従来の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体である $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体などに比べて残光時間が短いというような利点も有している。残光時間とは真空紫外線の照射を遮断した後に発光が減衰するまでの時間である。このような残光時間を短くすることによって、例えば表示装置では動画特性の向上などを図ることが可能となる。

【0027】

本発明の真空紫外線励起蛍光体には、付活剤のテルビウム (Tb) に加えて、微量のセリウム (Ce) を共付活剤として添加してもよい。このように、希土類・アルミニウム硼酸塩に Tb と Ce を付活することによって、真空紫外線を照射した際の緑色発光の発光効率をさらに高めることができる。

【0028】

共付活剤として Ce を使用した真空紫外線励起蛍光体は、



(式中、 x および y は $0.1 < x \leq 0.7$ 、 $0.00001 \leq y \leq 0.01$ を満足する数)

で実質的に表されるものである。Ce の添加量は、上記した (3) 式に示したように、 y の値として $0.00001 \sim 0.01$ の範囲とすることが好ましい。 y の値が 0.01 を超えると、逆に発光効率が低下するおそれがある。 y の下限値は必ずしも限定されるものではないが、Ce の添加効果を有効に得る上で 0.00001 以上とすることが好ましい。

【0029】

本発明の真空紫外線励起蛍光体によれば、波長 200nm 以下の真空紫外線 (例えば波長 147nm の真空紫外線) を照射した際に、CIE 色度値 (x , y) における x の値が $0.28 \sim 0.34$ の範囲で、かつ y の値が $0.57 \sim 0.60$ の範囲の緑色発光が得られる。より好ましい緑色発光の CIE 色度値 (x , y) は、 x の値が $0.30 \sim 0.32$ の範囲で、かつ y の値が $0.58 \sim 0.60$ の範囲である。

【0030】

本発明の真空紫外線励起蛍光体は、従来の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体に比べて発光色度が若干劣るものの、輝度の高い緑色発光が求められるような用途には有用である。特に、本発明の真空紫外線励起蛍光体は、青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体と混合して用いられる希ガス放電ランプ用の緑色発光蛍光体に好適である。

【0031】

本発明の真空紫外線励起蛍光体は、例えば以下のようにして製造される。

【0032】

まず、Y、Gd、Tb、AlおよびBの酸化物、もしくは高温で容易に酸化物になる水酸化物や炭酸塩などの化合物、さらに必要に応じてCeの酸化物や水酸化物や炭酸塩などの化合物をそれぞれ原料として用い、これら各原料粉末を上記した(1)式もしくは(3)式の組成となるように所定量秤量し、これらをフッ化バリウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウムなどのフラックスと共に、ボールミルなどを用いて十分に混合する。

【0033】

次に、上記した原料混合物をアルミナるつぼなどの耐熱容器に収容し、大気中にて950～1100℃の温度で3～5時間焼成する(一次焼成)。得られた焼成物を粉砕、篩別けした後、再びアルミナるつぼなどの耐熱容器に収容し、その上に黒鉛などの還元補助剤を載せて蓋をし、フォーミングガス($N_2 + H_2$)などの還元性雰囲気中にて950～1100℃の温度で3～5時間焼成する(二次焼成)。二次焼成は輝度の向上に対して有効である。

【0034】

この後、得られた焼成物に、分散、水洗、乾燥、篩別けなどの処理を必要に応じて行うことによって、目的とするTb付活(もしくはTbおよびCe付活)希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体、すなわち本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体を得られる。

【0035】

本発明の真空紫外線励起蛍光体(緑色発光蛍光体)は、波長147nmや波長172nmなどの真空紫外線を蛍光体の励起源とする発光装置、具体的にはXe放電ラン

プのような希ガス放電ランプの発光源や、プラズマディスプレイパネル（PDP）の表示部として使用される。

【0036】

本発明の真空紫外線励起蛍光体を希ガス放電ランプに適用する場合には、本発明による緑色発光の蛍光体と公知の青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体とを混合し、この混合蛍光体（三波長形白色発光蛍光体など）をガラスバルブの内面に塗布して発光層（蛍光体層）を形成する。このガラスバルブの両端に電極を取付け、さらにバルブ内にXeガスなどの希ガスを充填した状態で封止する。そして、両端の電極間に電圧を印加して希ガス放電を生じさせ、この希ガス放電により生じる真空紫外線で蛍光体層を発光させる。これらによって、希ガス放電ランプが構成される。

【0037】

また、本発明の真空紫外線励起蛍光体をフルカラーPDPの表示部に適用する場合、本発明による緑色発光の蛍光体と公知の青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体とを有する発光層（蛍光体層）を、マトリック状に配列された電極群を有する一对の基板の一方に形成し、これら基板間をXeなどの希ガスを封入した状態で気密封止する。そして、一对の基板の電極間で希ガス放電を生じさせ、この希ガス放電により生じる真空紫外線で蛍光体層を発光させる。これらによって、プラズマディスプレイパネルの表示部が構成される。

【0038】

本発明の発光装置は上述したような構成を有するものであり、具体的にはプラズマディスプレイパネルの表示部や希ガス放電ランプとして用いられるものである。本発明の緑色発光の真空紫外線励起蛍光体は発光効率に優れることから、それを用いたプラズマディスプレイパネルや希ガス放電ランプの輝度を高めることが可能となる。

【0039】

なお、青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体には、各種公知のものを使用することができ、特にこれらに限定されるものではないが、例えば青色発光の真空紫外線励起蛍光体としては $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体などが、また赤

色発光の真空紫外線励起蛍光体としては $(Y, Gd)BO_3 : Eu$ 蛍光体や $(Y, Gd)_2O_3 : Eu$ 蛍光体などを用いることができる。

【0040】

【実施例】

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0041】

実施例 1

まず、蛍光体原料として、 Gd_2O_3 0.7mol、 Tb_4O_7 0.15mol、 Al_2O_3 3mol、および H_3BO_4 8mol をそれぞれ秤量し、これらを十分に混合した後、アルミナるつぽに充填して大気中にて1000℃で 4時間焼成した（一次焼成）。

【0042】

次いで、この焼成物を粉砕、篩別した後、再びアルミナるつぽに充填し、その上に黒鉛を乗せて蓋をし、窒素と水素の混合ガス雰囲気 (N_2 97%: H_2 3%) 中に1000℃で 4時間焼成した（二次焼成）。得られた焼成物を篩別処理して、 $Gd_{0.7} Tb_{0.3} Al_3 (BO_3)_4$ で表される Tb 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。

【0043】

このようにして得た Tb 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に波長 147nm の真空紫外線を照射し、その際の発光輝度および発光色度を調べた。発光輝度は従来の緑色発光蛍光体である $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体（比較例 1）の輝度を 100 としたときの相対値として求めた。

【0044】

その結果、この実施例 1 による得た Tb 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体の発光輝度は121%であり、また発光色度は CIE 色度値 (x, y) は (0.32, 0.59) であった。このように、実施例 1 の蛍光体は従来の蛍光体（比較例 1）に比べて、緑色発光の発光輝度が大幅に向上していることが分かる。また、真空紫外線を照射し、この真空紫外線を遮断した後に輝度が照射時の1/10以下となるまでの時間を残光時間として測定したところ、比較例 1 の蛍光体は14msであったのに対して、実施例 1 の蛍光体は 4ms と良好な値を示した。

【 0 0 4 5 】

また、上記した実施例 1 の T b 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体および比較例 1 の $Z n_2 S i O_4 : M n$ 蛍光体を用いて、それぞれ X e 放電ランプを構成し、各 X e 放電ランプを点灯させた際の発光輝度と発光色度をそれぞれ測定した。その結果、実施例 1 の蛍光体を用いた X e 放電ランプは、比較例 1 の蛍光体を用いた X e 放電ランプの発光輝度を 100 としたときに 118% であり、また発光色度は $(x, y) = (0.31, 0.59)$ であった。実施例 1 による X e 放電ランプ PDP は、比較例 1 による X e 放電ランプに比べて輝度が大幅に向上していることが分かる。なお、実施例 1 の蛍光体を用いて PDP の表示部を作製した場合においても、同様な結果が得られた。

【 0 0 4 6 】

実施例 2

まず、蛍光体原料として、 $G d_2 O_3$ 0.8mol、 $T b_4 O_7$ 0.1mol、 $A l_2 O_3$ 3mol、および $H_3 B O_4$ 8mol をそれぞれ秤量し、これらを十分に混合した後、実施例 1 と同一条件で一次焼成、二次焼成などの処理を施して、 $G d_{0.8} T b_{0.2} A l_3 (B O_3)_4$ で表される T b 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。

【 0 0 4 7 】

このようにして得た T b 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度と発光色度、残光時間、さらにはこの蛍光体を用いて作製した X e 放電ランプの発光輝度と発光色度を、実施例 1 と同様にして測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

実施例 3

まず、蛍光体原料として、 $G d_2 O_3$ 0.35mol、 $Y_2 O_3$ 0.35mol、 $T b_4 O_7$ 0.15mol、 $A l_2 O_3$ 3mol、および $H_3 B O_4$ 8mol をそれぞれ秤量し、これらを十分に混合した後、実施例 1 と同一条件で一次焼成、二次焼成などの処理を施して、 $Y_{0.35} G d_{0.35} T b_{0.3} A l_3 (B O_3)_4$ で表される T b 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。

【0049】

このようにして得た Tb 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度と発光色度、残光時間、さらにはこの蛍光体を用いて作製した Xe 放電ランプの発光輝度と発光色度を、実施例 1 と同様に測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0050】

実施例 4 ～ 8

蛍光体母体の原料となる Gd_2O_3 と Y_2O_3 、発光中心の原料となる Tb_4O_7 の混合量を、表 1 に示す各蛍光体組成となるように変化させる以外は、実施例 1 ～ 3 と同様に、それぞれ Tb 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。

【0051】

このようにして得た Tb 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度と発光色度、残光時間、さらにはこの蛍光体を用いて作製した Xe 放電ランプの発光輝度と発光色度を、実施例 1 と同様に測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0052】

比較例 2

蛍光体母体の原料となる Y_2O_3 、発光中心の原料となる Tb_4O_7 の混合量を、表 1 に示す蛍光体組成となるように変化させる以外は、実施例 1 と同様に、Tb 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。なお、この蛍光体は Tb 含有量が本発明の範囲を外れるものである。この比較例 2 の蛍光体についても、真空紫外線を照射した際の発光輝度と発光色度、残光時間、さらにはこの蛍光体を用いて作製した Xe 放電ランプの発光輝度と発光色度を、実施例 1 と同様に測定した。その結果を併せて表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

	蛍光体組成	蛍光体		Xe 放電ランプ	
		輝度 (相対値)	色度 (x, y)	輝度 (相対値)	色度 (x, y)
実施例 1	$\text{Gd}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	121	0.32, 0.59	118	0.31, 0.59
実施例 2	$\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	115	0.32, 0.59	114	0.31, 0.60
実施例 3	$\text{Y}_{0.35}\text{Gd}_{0.35}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	110	0.32, 0.59	111	0.31, 0.60
実施例 4	$\text{Y}_{0.14}\text{Gd}_{0.56}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	115	0.31, 0.58	113	0.31, 0.59
実施例 5	$\text{Y}_{0.64}\text{Gd}_{0.16}\text{Tb}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	110	0.32, 0.59	110	0.31, 0.58
実施例 6	$\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	108	0.31, 0.59	108	0.31, 0.59
実施例 7	$\text{Y}_{0.56}\text{Gd}_{0.14}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	105	0.31, 0.58	106	0.31, 0.59
実施例 8	$\text{Y}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	102	0.31, 0.59	102	0.32, 0.59
比較例 1	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$	100	0.22, 0.72	100	0.22, 0.72
比較例 2	$\text{Y}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	90	0.31, 0.58	88	0.31, 0.58

表 1 から明らかなように、本発明の Tb 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体は、真空紫外線で励起した際の緑色発光の発光効率に優れることが分かる。特に、希土類元素 L の少なくとも一部として Gd を用いることが、さらに L 元素の 50 原子% 以上が Gd であることが、輝度の点から好ましいことが分かる。

【0054】

実施例 9

まず、蛍光体原料として、 Gd_2O_3 0.6999mol、 CeO_2 0.0001mol、 Tb_4O_7 0.15mol、 Al_2O_3 3mol、および H_3BO_4 8mol をそれぞれ秤量し、これらを十分に混合した後、実施例 1 と同一条件で一次焼成、二次焼成などの処理を施して、 $\text{Gd}_{0.6999}\text{Ce}_{0.0001}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ で表される Tb および Ce 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体を得た。

【0055】

このようにして得た Tb および Ce 付活ガドリニウム・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度と発光色度、残光時間、さらにはこの蛍光体を用いて作製した Xe 放電ランプの発光輝度と発光色度を、実施例 1 と同様にして測定した。それらの結果を表 2 に示す。

【0056】

実施例 1 0 ～ 1 8

蛍光体母体の原料となる Gd_2O_3 と Y_2O_3 、発光中心の原料となる Tb_4O_7 、増感剤の原料となる CeO_2 の混合量を、表 2 に示す各蛍光体組成となるように変化させる以外は、実施例 9 と同様にして、それぞれ Tb および Ce 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。

【 0 0 5 7 】

このようにして得た Tb および Ce 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度と発光色度、残光時間、さらにはこの蛍光体を用いて作製した Xe 放電ランプの発光輝度と発光色度を、実施例 1 と同様にして測定した。それらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

比較例 3

蛍光体母体の原料となる Gd_2O_3 、発光中心の原料となる Tb_4O_7 の混合量、増感剤の原料となる CeO_2 の混合量を、表 2 に示す蛍光体組成となるように変化させる以外は、実施例 9 と同様にして、 Tb および Ce 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体を作製した。なお、蛍光体は Ce 含有量が本発明の範囲を外れるものである。この比較例 3 の蛍光体についても、真空紫外線を照射した際の発光輝度と発光色度、残光時間、さらにはこの蛍光体を用いて作製した Xe 放電ランプの発光輝度と発光色度を、実施例 1 と同様にして測定した。その結果を併せて表 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

	蛍光体組成	蛍光体		Xe放電ランプ	
		輝度 (相対値)	色度 (x,y)	輝度 (相対値)	色度 (x,y)
実施例 9	$Gd_{0.6999}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	126	0.32, 0.59	123	0.31, 0.59
実施例 10	$Gd_{0.6999}Ce_{0.001}Tb_{0.2}Al_3(BO_3)_4$	116	0.32, 0.59	115	0.31, 0.60
実施例 11	$Y_{0.6999}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	105	0.32, 0.59	104	0.31, 0.60
実施例 12	$Gd_{0.7999}Ce_{0.0001}Tb_{0.2}Al_3(BO_3)_4$	122	0.31, 0.58	120	0.31, 0.59
実施例 13	$Y_{0.7999}Ce_{0.0001}Tb_{0.2}Al_3(BO_3)_4$	112	0.32, 0.59	112	0.31, 0.58
実施例 14	$Y_{0.34995}Gd_{0.34995}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	120	0.31, 0.59	117	0.31, 0.59
実施例 15	$Y_{0.34975}Gd_{0.34975}Ce_{0.0005}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	116	0.31, 0.58	115	0.31, 0.59
実施例 16	$Y_{0.48993}Gd_{0.20997}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	116	0.31, 0.59	117	0.31, 0.59
実施例 17	$Y_{0.20997}Gd_{0.48993}Ce_{0.0001}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	122	0.31, 0.59	119	0.31, 0.59
比較例 1	$Zn_2SiO_4 : Mn$	100	0.22, 0.72	100	0.22, 0.72
比較例 3	$Gd_{0.6}Ce_{0.1}Tb_{0.3}Al_3(BO_3)_4$	80	0.32, 0.59	80	0.32, 0.59

表 2 から明らかなように、本発明の Tb および Ce 付活希土類・アルミニウム硼酸塩蛍光体は、真空紫外線で励起した際の緑色発光の発光効率に優れることが分かる。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の真空紫外線励起発光蛍光体によれば、波長 200 nm 以下といった真空紫外線で励起した際に、緑色発光の発光効率を高めることができる。従って、このような本発明の真空紫外線励起蛍光体を希ガス放電ランプや PDP などの発光装置に用いることによって、発光輝度に優れた発光装置を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希ガス放電ランプやPDPなどの発光装置に用いられる真空紫外線励起蛍光体において、波長 200nm以下といった真空紫外線で励起した際の緑色発光の発光効率をより一層向上させる。

【解決手段】 一般式： $L_{1-x} Tb_x Al_3 (BO_3)_4$ (LはYおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素、 x は $0.1 < x \leq 0.7$ を満足する数である)、あるいは一般式： $L_{1-x-y} Tb_x Ce_y Al_3 (BO_3)_4$ (x および y は $0.1 < x \leq 0.7$ 、 $0.00001 \leq y \leq 0.01$ を満足する数である)で実質的に表される組成を有し、かつ波長 200nm以下といった真空紫外線を照射した際に緑色に発光する真空紫外線励起蛍光体である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝